

PCT/JP2004/000732  
28. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

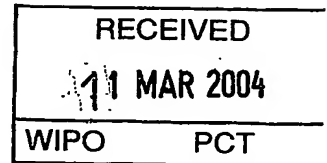
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-022384  
[ST. 10/C]: [JP2003-022384]

出 願 人  
Applicant(s): 東邦テナックス株式会社  
昭和高分子株式会社

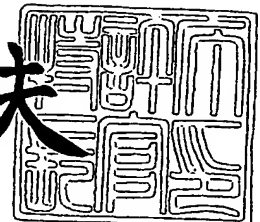


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3013760

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TR0588  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08J 5/04

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県駿東郡長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会社内

【氏名】 鈴木 慶宜

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県駿東郡長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会社内

【氏名】 三浦 裕

## 【発明者】

【住所又は居所】 群馬県伊勢崎市富塚町 1 0 1 9 - 1 昭和高分子株式会社東京研究所内

【氏名】 堀越 桂

## 【発明者】

【住所又は居所】 群馬県伊勢崎市富塚町 1 0 1 9 - 1 昭和高分子株式会社東京研究所内

【氏名】 矢田 光広

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003090

【氏名又は名称】 東邦テナックス株式会社

【代表者】 奥村 國雄

## 【特許出願人】

【識別番号】 000187068

【氏名又は名称】 昭和高分子株式会社

【代表者】 山村 敏夫

【代理人】

【識別番号】 100083688

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 靖世

【電話番号】 03-3985-0881

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044945

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906640

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維強化樹脂複合材料及び炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基 1 当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を 0.2～0.7 当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3 当量のエポキシ基と 0.2～0.7 当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A)、ラジカル重合性モノマー (B)、硬化剤 (C) 及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維 (D) を必須とし、硬化させて製造した炭素繊維強化樹脂複合材料。

【請求項 2】 硬化剤 (C) が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤とを含む請求項 1 に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【請求項 3】 エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である請求項 2 に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【請求項 4】 炭素繊維 (D) の収束剤のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、エポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【請求項 5】 エポキシ樹脂と反応させるエチレン性不飽和カルボン酸がアクリル酸またはメタクリル酸である請求項 4 に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【請求項 6】 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基 1 当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を 0.2～0.7 当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3 当量のエポキシ基と 0.2～0.7 当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A)、ラジカル重合性モノマー (B)、硬化剤 (C) 及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維 (D) を必須とする炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【請求項 7】 硬化剤 (C) が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤とを含む請求項 6 に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【請求項 8】 エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である請求項 7 に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【請求項 9】 炭素繊維 (D) の収束剤のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、エポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂である請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【請求項 10】 エポキシ樹脂と反応させるエチレン性不飽和カルボン酸がアクリル酸またはメタクリル酸である請求項 9 に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、引き抜き成形法等により成形する場合に優れた物性を示す高強度の炭素繊維強化樹脂複合材料及び炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維は他の繊維と比較し、強度や弾性率が高く、軽いという特徴を有するため、航空宇宙分野、スポーツ分野等、各種の分野で広く利用されている。炭素繊維は熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料の強化材として使用されている。マトリックス樹脂としては、成形性や取り扱い性の容易さから熱硬化性樹脂が用いられることが多い。

【0003】

熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料の成形方法としては、繊維に予め樹脂を含浸させたシート状の中間基材であるプリプレグを用いて賦形する方法の他、引き抜き成形法、レジン・トランスファー・モールドイング (RTM) 法、フィラメント・ワインディング (FW) 法、シート・モールドイング・コンパウンド (SMC) 法、バルク・モールドイング・コンパウンド (BMC) 法、

ハンドレイアップ法等がある。

【0004】

そのなかでも、引き抜き成形法は同一断面の長尺製品の成形に向いており、低コストで成形できる利点を有し、マトリックス樹脂としてビニルエステル樹脂が用いられることが多い。

【0005】

ビニルエステル樹脂をマトリックス樹脂とする強化樹脂は、炭素繊維はビニルエステル樹脂との濡れ性が悪いため、強化材として主にガラス繊維が用いられている。強度が必要な強化樹脂を製造する際には、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化樹脂に比べてガラス繊維の使用量を増やさなければならず、成形物の断面積が増加するうえ質量も増加するという欠点がある。

【0006】

炭素繊維とビニルエステル樹脂等の不飽和マトリックス樹脂との濡れ性を改善し高強度の強化樹脂を得る技術としては、ビニルエステル樹脂を炭素繊維に付着させる方法（特許文献1）、不飽和基を有するエステル化合物を炭素繊維に付着させる方法（特許文献2～4）、末端不飽和基を有するエステル化合物を炭素繊維に付着させる方法（特許文献5）が開示されている。

【0007】

ビニルエステル樹脂と上記公報に記載された不飽和化合物を用いた場合、炭素繊維表面に付着した化合物とビニルエステル樹脂との結合は、主に不飽和基同士の熱重合によって担われる。上記の方法による炭素繊維と炭素繊維表面に付着した化合物との結合は十分でなく、炭素繊維表面とビニルエステル樹脂との界面が剥離しやすいため、引き抜き成形を行った場合優れた物性が発現しない場合がある。

【0008】

【特許文献1】

特公昭62-18671号公報（請求項1）

【特許文献2】

特開昭56-167715号公報（第2頁、右上欄、第5～12行）

## 【特許文献 3】

特開昭 63-50573 号公報 (第 2 頁、右上欄、第 5～12 行)

## 【特許文献 4】

特開平 11-93078 号公報 (第 3 頁、段落番号 (0018)～(0020))

## 【特許文献 5】

特開昭 63-105178 号公報 (請求項 1)

【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明の目的とするところは、強化材として炭素繊維を用い、引き抜き成形を行っても優れた物性を示す炭素繊維強化樹脂複合材料及び炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物を提供することにある。

【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、引き抜き成形により得られる炭素繊維強化ビニルエステル樹脂複合材料の物性向上を達成するために種々検討しているうちに、2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とを反応させることにより得られるエポキシ基とエチレン性不飽和基を所定の割合で有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂、ラジカル重合性モノマー、硬化剤、及び所定の収束剤を使用した炭素繊維からなる組成物を硬化させることにより炭素繊維とマトリックス樹脂の親和性が向上し、曲げ強度等の物性に優れた炭素繊維強化樹脂が得られることを知得し本発明を完成するに至った。

【0011】

上記課題を解決する本発明は、以下に記載するものである。

【0012】

〔1〕 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基 1 当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を 0.2～0.7 当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3 当量のエポキシ基と 0.2～0.7 当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニ

ルエステル樹脂 (A)、ラジカル重合性モノマー (B)、硬化剤 (C) 及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維 (D) を必須とし、硬化させて製造した炭素繊維強化樹脂複合材料。

【0013】

〔2〕 硬化剤 (C) が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤とを含む〔1〕に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【0014】

〔3〕 エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である〔2〕に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【0015】

〔4〕 炭素繊維 (D) の収束剤のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、エポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂である〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【0016】

〔5〕 エポキシ樹脂と反応させるエチレン性不飽和カルボン酸がアクリル酸またはメタクリル酸である〔4〕に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

【0017】

〔6〕 2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基1当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を0.2～0.7当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A)、ラジカル重合性モノマー (B)、硬化剤 (C) 及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維 (D) を必須とする炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【0018】

〔7〕 硬化剤 (C) が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤とを含む〔6〕に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【0019】



〔8〕 エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である〔7〕に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【0020】

〔9〕 炭素繊維（D）の収束剤のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、エポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂である〔6〕乃至〔8〕のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【0021】

〔10〕 エポキシ樹脂と反応させるエチレン性不飽和カルボン酸がアクリル酸またはメタクリル酸である〔9〕に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基1当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を0.2～0.7当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、硬化剤（C）及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維（D）を必須の原料とし、これらを硬化させて製造した複合材料である。

【0023】

また、本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物は、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基1当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を0.2～0.7当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、硬化剤（C）及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維（D）を必須とする未硬化の組成物である。

## 【0024】

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) は、炭素繊維との親和性が高いため、炭素繊維に対する濡れ性が高く、界面での接着力が大きい。このため炭素繊維強化樹脂複合材料の物性が向上する。

## 【0025】

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) としては例えばビスフェノール A モノグリシジルエーテルモノメタクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルモノメタクリレート等のエポキシ基含有ビニルエステル樹脂が挙げられる。

## 【0026】

また、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) は以下の反応により得ることが可能である。すなわち、エポキシ基を分子中に 2 個以上有するビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.2 ~ 0.7 当量のエチレン性不飽和カルボン酸を反応させる。この当量比での反応により得られる化合物は、樹脂組成中にエポキシ基が 0.8 ~ 0.3 当量の当量比で、また、エチレン性不飽和カルボン酸エステル基が 0.2 ~ 0.7 当量の当量比で共存したエポキシ基含有ビニルエステル樹脂である。エチレン性不飽和カルボン酸の使用量がエポキシ基の 1 当量当たり 0.2 当量未満の場合には、エポキシ樹脂の硬化剤の如何に拘わらず樹脂の硬化反応においてエポキシ樹脂と比べてゲル化速度に差が見られず遅い。また、エチレン性不飽和カルボン酸の使用量がエポキシ基の 1 当量当たり 0.7 当量を超える場合には、通常のビニルエステル樹脂からなる炭素繊維強化樹脂複合材料と比較して炭素繊維と樹脂界面の密着性において有意差が見られない。

## 【0027】

エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

## 【0028】

エチレン性不飽和カルボン酸と反応させるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールとエピハロヒドリンとの縮合によって得られるグリシジルエーテル、フェノ

ール及びクレゾールノボラックとエピハロヒドリンとの縮合によって得られるノボラック型グリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール及びハロゲン化ノボラックとエピハロヒドリンとの縮合によって得られるハロゲン化グリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホン又はアミノフェノールとエピハロヒドリンとの縮合により得られるアミン型グリシジルエーテル、シアヌル酸やイソシアヌル酸とエピハロヒドリンとの縮合によって得られるトリアジン型グリシジルエーテル、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の多塩基酸とエピハロヒドリンとの縮合によって得られるグリシジルエステル、ビスフェノールのアルキレンオキシド付加物とエピハロヒドリンとの縮合によって得られるグリシジルエーテル等の樹脂を挙げることができる。また、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0029】

分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ当量は、100～1000であることが好ましい。これらのエポキシ樹脂のエポキシ当量が100未満であると、樹脂硬化物の物性、特に可とう性の低下が生じやすい。また、エポキシ樹脂のエポキシ当量が1000を超えると、樹脂の粘度が高くなり、炭素繊維への含浸性が低下しやすい。

#### 【0030】

上記反応により得られるエポキシ基含有ビニルエステル樹脂の分子量としては、重量平均分子量で300～5000とすることが好ましい。

#### 【0031】

また、上記反応により得られたエポキシ基含有ビニルエステル樹脂は、貯蔵安定性、ラジカル重合速度の調整用としてヒドロキノン、モノメチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、銅塩等、公知の重合禁止剤を用いることができる。

#### 【0032】

更に、成形前に行われる硬化剤との混合攪拌時の気泡発生を抑制し、また成型型との粘着、接着による引き抜き抵抗を減らすために、予め界面活性剤を添加しておくこともできる。

## 【0033】

ラジカル重合性モノマー (B) は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) とのラジカル重合反応により高分子を生成する。また、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) を含有する組成物の粘度を適切に調整し、炭素繊維 (D) 中への含浸を補助する。このラジカル重合性モノマー (B) を欠くと、炭素繊維 (D) 中への含浸に長時間を要するなど炭素繊維強化樹脂複合材料の生産性を著しく悪化させることがある。

## 【0034】

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) は、通常そのままでは粘度が高く、強化材である炭素繊維等への含浸不良が起こりやすくなる。スチレン等のラジカル重合性モノマー (B) を添加することによりエポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) は希釈され、好適に用いることができる。

## 【0035】

ラジカル重合性モノマー (B) としてはスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン等のビニルモノマー及びエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレートモノマーを用いることができる。

## 【0036】

ラジカル重合性モノマー (B) は、上記エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) 100質量部に対して10～50質量部とすることが好ましい。(削除)

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) およびラジカル重合性モノマー (B) の混合物は、エチレン性不飽和基およびラジカル重合性モノマーを硬化させるための硬化剤 (C) を用いることにより硬化させる。硬化剤 (C) としては、有

機過酸化物硬化剤とエポキシ基を硬化させるエポキシ樹脂硬化剤との併用が樹脂の完全硬化ができ好ましい。

#### 【0037】

有機過酸化物硬化剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジクミルペルオキシド、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシロキサン、ラウロイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート等であり、メチルエチルケトンペルオキシド等のケトンペルオキシドとコバルト塩、クメンヒドロペルオキシドとマンガン塩、ベンゾイルペルオキシドとジメチルアニリン等の酸化還元系硬化剤も使用できる。その使用量は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) 及びラジカル重合性モノマー (B) の合計量 100 質量部に対して 0.1~5 質量部が好ましい。これら有機過酸化物硬化剤は、単独であるいは2種以上を併用して使用することができる。

#### 【0038】

エポキシ樹脂硬化剤としては、イミダゾール類、アミン類、酸無水物類、ポリフェノール類、潜在性硬化剤等が挙げられる。中でも中温から高温における硬化性が優れ、かつ硬化剤添加後の樹脂ライフが優れるイミダゾール類が好ましい。

#### 【0039】

イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等が挙げられる。

#### 【0040】

アミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、

メンセンジアミン、イソフォロンジアミン等の脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシリレンジアミン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

#### 【0041】

酸無水物類としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。

#### 【0042】

ポリフェノール類としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ポリビニルフェノール等が挙げられる。

#### 【0043】

潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド等の塩基性活性水素化合物、三フッ化ホウ素アミン塩等のルイス酸塩、ブレンステッド酸塩、アミンイミド等が挙げられる。

#### 【0044】

これらのエポキシ樹脂硬化剤は、前述の有機過酸化物硬化剤に加え、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）及びラジカル重合性モノマー（B）の合計量100質量部に対して0.5～70質量部の範囲で使用し、単独であるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0045】

また、通常エポキシ樹脂硬化剤の硬化促進剤として使用されている、例えば酸無水物系硬化剤に対する三級アミン類、アミン系硬化剤に対するサリチル酸やジシアンジアミド等を硬化剤と併用して使用することも可能である。

#### 【0046】

本発明に用いられる炭素繊維（D）は、炭素繊維フィラメントを収束剤を使用して束ねたものである。収束剤はエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を必須成分として含有する。

## 【0047】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物は耐熱性及び適度な反応性を有している。エチレン性不飽和基が付加重合性を有しているので、上記エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）と、ラジカル重合性モノマー（B）と、収束剤に含まれるエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物とは付加重合する。この付加重合に加え、炭素繊維表面の官能基と樹脂分子のエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）に由来するエポキシ基が反応し、炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料と同様な強固な結合状態が得られる。

## 【0048】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を収束剤成分として使用しない場合は、マトリックス樹脂組成物と炭素繊維との密着性が悪くなり、得られる炭素繊維強化樹脂複合材料の物性が低下する。

## 【0049】

収束剤として用いるエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物としては、ビスフェノールA系メタクリル型ビニルエステル樹脂（共栄社化学株式会社製エポキシエステル3000M、エポキシエステル3002M）等を挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。

## 【0050】

また、エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物としては、エポキシ樹脂と、エチレン性不飽和カルボン酸とを反応させることにより得られるビニルエステル樹脂を用いることもできる。エポキシ樹脂としては公知のものが使用できる。また、エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸等を使用できる。

## 【0051】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物としては、平均分子量が400～3000のものをを用いることが好ましい。

## 【0052】

更に、収束剤として用いるエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物は、両末端にエチレン性不飽和カルボン酸エステルを有する鎖状高分子化合物であるこ

とが好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物のエチレン性不飽和基は側鎖や主鎖中間に有しても良いが、エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が鎖状高分子化合物であって主鎖両末端にエチレン性不飽和基があるものは反応性の制御がしやすく好ましい。

#### 【0053】

収束剤には、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂やその変性物を補助成分として使用することが可能であり、これらは2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

#### 【0054】

これらの他の成分を使用する場合には、必須成分であるエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を収束剤中に30質量%以上含むことが好ましい。

#### 【0055】

炭素繊維に付着させる収束剤の量は、炭素繊維の0.3～5.0質量%であることが好ましい。収束剤の付着量が0.3質量%未満の場合は、炭素繊維がマトリックス樹脂との接着性を得られない外、炭素繊維の収束性も劣る傾向がある。一方、収束剤の付着量が5.0質量%を超える場合は、マトリックス樹脂が炭素繊維ストランド中に含浸するのを妨げる傾向がある。

#### 【0056】

本発明で用いられる炭素繊維(D)には、ポリアクリロニトリル(PAN)系、レーヨン系、ピッチ系等の炭素繊維が使用できる。それぞれ公知の方法で紡糸後、耐炎化(不融化)、炭素化、更に必要に応じて黒鉛化処理により得られるものである。通常、これらの炭素繊維は1000～5000本のフィラメントが束ねられたストランドとして供給される。

#### 【0057】

これらの炭素繊維のうち、本発明においては取り扱い性、製造工程通過性に優れたPAN系炭素繊維を用いることが特に好ましい。ここで、PAN系炭素繊維とは、アクリロニトリル構造単位を主成分とし、イタコン酸、アクリル酸、アクリルエステル、アクリルアミド等のビニル単量体単位を10モル%以内で含有す



る共重合体を酸化雰囲気中で熱処理することにより耐炎化し、不活性雰囲気中で炭素化又は黒鉛化した繊維のことである。

#### 【0058】

これら炭素繊維はマトリックス樹脂との反応のため、表面処理が施される。表面処理の方法には、大別して液相処理、気相処理があり、表面処理方法は実際の製造プロセスにあわせて適宜選択可能である。操業安定性と均一な表面処理を行う観点から液相電解酸化処理が好ましい。表面処理を経た炭素繊維は、十分に洗浄して電解質を除去する。

#### 【0059】

表面処理の程度を確認するには、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比O/Cを用いることができ、マトリックス樹脂との反応による性能を発揮させるためにはO/Cが0.1～0.3であることが好ましい。

#### 【0060】

O/Cは一例として次の方法によって求めることができる。日本電子株式会社製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXにより、予め収束剤を除去した炭素繊維を $10^{-6}$ Paに減圧した測定室中に入れ、Mgを対極として電子線加速電圧10kV、電流10mAの条件で発生させたX線を照射し、炭素原子、酸素原子より発生する光電子のスペクトルを測定し、その面積比を算出する。発生する光電子の割合は各元素により異なり、この日本電子株式会社製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXの装置特性を加味した換算計数は2.69である。

#### 【0061】

表面処理を施された炭素繊維は、炭素繊維フィラメントを収束する目的のほかマトリックス樹脂の含浸を補助し、かつ、反応により炭素繊維とマトリックス樹脂を結合させる目的で収束剤が付与される。これにより、毛羽も抑えられるなど取り扱い性が向上する効果も同時に得られる。

#### 【0062】

収束剤の付与は、スプレー法、液浸法、転写法等、既知の方法を採択し得る。汎用性、効率性、付与の均一性に優れることから、液浸法が特に好ましい。

## 【0063】

炭素繊維を収束剤液に浸漬する際、収束剤液中に設けられた液没ローラー又は液浸ローラーを介して、炭素繊維ストランドの開繊と搾りを繰り返し、ストランドの内部まで収束剤を含浸させることが好ましい。

## 【0064】

液浸法を用いた収束剤付与処理は、アセトン等の溶剤に収束剤となる化合物を溶解させた溶液中に炭素繊維を浸漬する溶剤法も可能であるが、乳化剤等を用い水系エマルジョン中に炭素繊維を浸漬するエマルジョン法が人体への安全性及び自然環境の汚染を防止する観点から好ましい。

## 【0065】

また、炭素繊維の取り扱い性や、耐擦過性、含浸性の向上、毛羽立ち防止のため、分散剤、界面活性剤等の補助成分を添加しても良い。これらは、予め収束剤となる樹脂組成物中に添加しても良く、又は別途付与しても良い。補助成分の添加量は収束剤の付着量の70質量%以下が好ましい。

## 【0066】

収束剤付与処理後、炭素繊維ストランドは通常の乾燥工程により、収束剤付与時の分散媒であった水の乾燥あるいは溶媒である溶剤の乾燥を行う。乾燥工程は乾燥炉を通過させる方法、加熱したローラーに接触させる方法等、既知の方法が採択し得る。乾燥温度は特に規定されるものではないが、常法により設定し、例えば汎用的な水系エマルジョンの場合は通常80～200℃に設定する。

## 【0067】

また、本発明においては、乾燥工程の後、200℃以上の熱処理工程を経ることも可能である。この熱処理により、炭素繊維と収束剤が反応したり、収束剤同士が熱重合反応により高分子量化したりすることで、後の工程でマトリックス樹脂中への溶解が抑えられ、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面の接着性が向上する。

## 【0068】

本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、及び硬化剤（C）の樹脂組成物を収束剤

付与処理を行った炭素繊維 (D) に含浸させて本発明組成物とし、この組成物を硬化させて製造する。樹脂組成物の炭素繊維への含浸はスプレー法、液浸法、転写法、移送法等、既知の方法を採択し得るが、汎用性、効率性、付与の均一性に優れることから液浸法が特に好ましい。樹脂組成物の含浸の際には炭素繊維ストランドが拡繊されていることが均一な含浸を短時間で行うためには好ましく、例えば、ローラーやガイドで炭素繊維ストランドをしごいたり、糸出し部の繰り出し張力を調整すること等により炭素繊維ストランドの開繊を行うことができる。

#### 【0069】

樹脂組成物が含浸した炭素繊維は炭素繊維と樹脂組成物の質量比を調節するため、短い筒状のダイスを通過させてもよい。本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は上記のようにして製造した後、連続して成形工程に送ってもよく、この場合はダイスは所定本数の炭素繊維ストランドを型内へ導くためのガイドとしても機能し、型内への導入が容易になる。

#### 【0070】

樹脂組成物は、樹脂組成物及び収束剤を付与した炭素繊維ストランドで構成される本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物全質量当たり 50～80 質量% の範囲とすることが好ましい。

#### 【0071】

樹脂組成物を含浸した炭素繊維は、加熱可能な硬化用成形型に導かれる。

#### 【0072】

成形型はヒーター等で加熱制御を行う。成形型への入り口温度は入り口で搾られる樹脂組成物のゲル化を抑制するために使用する硬化剤の作用温度より低く抑えることが好ましい。そのため、型の入り口付近とその他の部分の温度を別々に制御するのが好ましく、加熱帯を 2 段階以上に分割することで入り口付近のゲル化を抑制しつつ、後の加熱で本発明組成物を硬化させて賦形、成形する。加熱温度は組成物の組成等により異なるが、型の入り口付近の温度は 60～100℃、硬化温度は 80～200℃とすることが好ましい。

#### 【0073】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0074】

実施例及び比較例の条件により炭素繊維強化樹脂複合材料を作製した。炭素繊維ストランドおよび樹脂、それらから得られる炭素繊維強化樹脂複合材料の諸物性値を、以下の方法により測定した。

#### 【0075】

<樹脂のエポキシ当量>

樹脂のエポキシ当量は J I S K 7236 に準拠して測定した。

#### 【0076】

1000 cm<sup>3</sup>のフラスコに  $6 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}$  モルのエポキシ基に相当する試料をはかり採り ( $W_r$ )、クロロホルム 10 cm<sup>3</sup>を加えた。マグネチックスターラーで溶解させた後、室温まで冷やし、酢酸 20 cm<sup>3</sup>を加えた。更に臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液 10 cm<sup>3</sup>を加え、過塩素酸酢酸溶液で滴定を行った。エポキシ当量  $E_s$  を下式 (1) より算出した。

#### 【0077】

$$E_s = 1000 \times W_r / [ (V_s - V_0) \times \{ 1 - (t_0 - t_s) / 1000 \} ] \times C_s \quad (1)$$

$E_s$ : エポキシ当量

$V_s$ : 終点までに滴定に消費した過塩素酸酢酸溶液の量 (cm<sup>3</sup>)

$V_0$ : 空試験における終点までの滴定に消費した過塩素酸酢酸溶液の量 (cm<sup>3</sup>)

$t_0$ : 試験及び空試験時の過塩素酸酢酸溶液の温度 (°C)

$t_s$ : 標定時の過塩素酸酢酸溶液の温度 (°C)

$C_s$ : 標定時の過塩素酸酢酸溶液の濃度 (モル/dm<sup>3</sup>)

<樹脂の粘度>

樹脂の粘度は J I S K 6901 に準拠して測定した。

#### 【0078】

試料 200 g を 300 cm<sup>3</sup> のトールビーカーに採り時計皿で蓋をした。25 °C に設定された恒温槽中に 90 分間静置し、ブルックフィールド型粘度計で粘度

を測定した。

#### 【0079】

##### <重量平均分子量測定>

樹脂の重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフ法によって測定した。

#### 【0080】

昭和電工（株）製 Shodex GPC LF804 を 2 本直列に接続したカラムを備えた昭和電工（株）製 GPC SYSTEM-21（検出器：示差屈折計）をオープン温度 40℃ に保ち、0.3 質量% となるようにテトラヒドロフランで希釈した樹脂をカラムに 0.1 cm<sup>3</sup> 注入した。テトラヒドロフランを溶離液とし、流速 1.0 cm<sup>3</sup>/分の条件で測定した。得られたクロマトグラムを標準ポリスチレンを同条件で測定して得られた検量線を用いて解析し、ポリスチレン換算値として重量平均分子量を求めた。

#### 【0081】

##### <高温硬化特性>

高温硬化特性は JIS K 6901 に規定される 130℃ 恒温硬化特性の測定方法を参考にして測定した。

#### 【0082】

所定量の硬化剤を 150 cm<sup>3</sup> ビーカーにはかり採り、これに試料 100 g を加えてガラス棒で均一になるまでよく攪拌した。時計皿でビーカーを覆い 45 分間静置した後、試験管に 75 mm の高さになるように注ぎ、試料中心部に熱電対を固定した。この試料の入った試験管を 145℃ に加熱した恒温槽に試料の表面が浴液面下 20 mm となるように固定し、65℃ から最高発熱温度に達するまでの時間と最高発熱温度を測定した。

#### 【0083】

##### <体積収縮率>

樹脂の体積収縮率は JIS K 6901 に準拠して測定した。

#### 【0084】

ラジカル重合性モノマー（B）を含有する樹脂混合物 100 質量部に対して有機過酸化物硬化剤（C）としてペルオキシケタール系過酸化物（日本油脂（株）

製パーヘキサ 3M) 1.5 質量部、ペルオキシジカーボネート系過酸化物 (日本油脂 (株) 製パーロイル TCP) 0.5 質量部、また必要に応じて、エポキシ樹脂硬化剤としてイミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤 (四国化成工業 (株) 製キュアゾール 2MZ) 1.0 質量部を添加した樹脂組成物 5 g を試験管に入れ、80℃で90分加熱した後、更に150℃で2分間加熱して硬化させた。デシケーター中で室温まで冷却後、密度 ( $d_p$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )) を測定した。また、樹脂とラジカル重合性モノマーの混合物 (硬化剤未添加) 5 g を150℃に加熱したシリコンオイル中で加温して密度 ( $d_r$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )) を測定し、体積収縮率 ( $S_v$  (%)) を下式 (2) より算出した。

【0085】

$$S_v = (1 - d_r) / d_h \times 100 \quad (2)$$

<炭素繊維の線密度>

炭素繊維の線密度は J I S R 3911 に準拠して測定した。

収束剤を付与する前の炭素繊維ストランド 1 m を切り出し、秤量瓶に入れた。秤量瓶の蓋を開けたまま、105℃の熱風循環式乾燥機で90分間乾燥させた。デシケーター中で放冷し、室温まで下がったところで秤量瓶に蓋をして、電子天秤を用いて 0.1 mg まで秤量した ( $m_t$  (g))。炭素繊維の線密度 ( $T_t$  (Tex)) を下式 (3) より算出した。

【0086】

$$T_t = 1000 \times (m_t - m_0) \quad (3)$$

$m_0$ : 秤量瓶の質量 (g)

<炭素繊維の収束剤付着量、及び炭素繊維体積含有率>

以下のように硫酸分解法により測定した (炭素繊維体積含有率は J I S K 7075 に準拠)。

【0087】

試験片 (炭素繊維の収束剤付着量測定用としては 1.6 g、炭素繊維体積含有率測定用としては 0.5 g) を切り出し、乾燥質量 ( $W_p$  (g)) を測定後、濃硫酸 30  $\text{cm}^3$  を加え、120分間加熱沸騰させた。次いで5分間後、過酸化水素水を滴下し、収束剤或いは樹脂の分解によって生じた色が消え透明になるまで

酸化反応を続けた。更に過酸化水素水 2 cm<sup>3</sup>を加え、10 分間加熱した後、放冷した。酸化反応後の液をガラスフィルタに通して炭素繊維をろ別し純水にて洗浄後、ガラスフィルタと共に炭素繊維を乾燥させ、収束剤或いは樹脂を除去した炭素繊維の質量 ( $W_f$  (g)) を測定した。収束剤付着量 ( $W_s$  (%)) 及び炭素繊維体積含有率 ( $V_f$  (%)) を下式 (4)、(5) より算出した。

【0088】

$$W_s = [(W_p - W_f) / W_p] \times 100 \quad (4)$$

$$V_f = [(W_f / \rho_f) \div (W_p / \rho_p)] \times 100 \quad (5)$$

$\rho_p$ : 炭素繊維強化樹脂複合材料の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_f$ : 炭素繊維の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

<複合材料の曲げ強度>

複合材料の曲げ強度は J I S K 6913 に準拠して測定した。

【0089】

成形物を長さ 70 mm に切断し、試験片の直径をマイクロメーターで測定した ( $D_p$  (mm))。支点間距離を 50 mm、クロスヘッドスピードを 3.0 mm/分として、万能試験機で試験片の破壊荷重 ( $P$  (N)) を測定した。複合材料の曲げ強さ ( $\sigma_f$  (MPa)) を下式 (6) より算出した。

【0090】

$$\sigma_f = 400 \times P \times / (\pi \times D_p^3) \quad (6)$$

$\pi$ : 円周率

<樹脂浴での含浸性>

後述する成形評価時に樹脂浴での炭素繊維ストランドに対する樹脂組成物の濡れ具合を観察した。樹脂組成物が素早く炭素繊維ストランド中に均一に浸透する場合を○、樹脂組成物がゆっくり炭素繊維ストランド中に均一に浸透する場合を△、樹脂組成物が炭素繊維の収束剤によりはじかれ炭素繊維ストランド中に均一に浸透しない場合を×とした。

【0091】

<濡れ性>

成形した試験片を折り曲げ、破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。炭素繊維

表面に樹脂が多く残っている状態を○、炭素繊維表面に樹脂がやや残っているが炭素繊維の素抜けが見られる状態を△、炭素繊維表面に樹脂が殆ど残っておらずほぼ素抜けしている状態を×とした。

## 【0092】

## ＜ガラス転移温度＞

成形した試験片を長さ35mm厚さ2mm幅5mmに切り出し、動的粘弾性試験器を用いて昇温速度2℃/分で捻りモード(1Hz、0.1°)で測定した。ガラス転移温度は損失正接( $\tan \delta$ )の最大値から求めた。

## 【0093】

## 実施例1

温度計、攪拌機、および還流冷却器を備えたフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製エピコート828、エポキシ当量186)186g(1.0当量)、メタクリル酸51.6g(0.6当量)、ヒドロキノン0.11g( $1.0 \times 10^{-3}$ 当量)、エポキシ樹脂とメタクリル酸の合計100質量部に対して0.2質量部に相当するナフテン酸クロム(クロム含有量3%)0.48gを仕込み、空気を吹き込みながら、100℃に加熱し、約10時間反応させ、酸価0、ポリスチレン換算重量平均分子量630の反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の25質量%となるように添加し、粘度2.5 dPa·s(25℃)の樹脂A-1を得た。

## 【0094】

PAN系炭素繊維(東邦テナックス(株)製ベスファイト、引張り強度5000MPa、引張り弾性率240GPa、線密度800Tex)の収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物(共栄社化学(株)製エポキシエステル3000M)を用いて炭素繊維aを得た。

樹脂A-1 100質量部に有機過酸化物硬化剤としてペルオキシケタール系過酸化物(日本油脂(株)製パーヘキサ3M)1.5質量部、ペルオキシジカーボネート系過酸化物(日本油脂(株)製パーロイルTCP)0.5質量部、エポキシ樹脂硬化剤としてイミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤(四国化成工業(株)製キュアゾール1B2MZ)1.0質量部を添加したものを混合攪拌し、得られ



た混合物を樹脂浴に投入した。炭素繊維のトータル線密度が  $36000\text{ Tex}$  となるように解舒装置に炭素繊維 a が巻き取られた紙管を掛け、ガイドを介して前記樹脂浴を通し、ダイスに導いた。ダイスを通過した樹脂組成物を含浸させた炭素繊維を 2 段階の温度ゾーンを設定可能な加熱装置を具備した内径  $6\text{ mm}$ 、長さ  $70\text{ cm}$  の金型に導き硬化させた（入口温度  $100^\circ\text{C}$ 、硬化温度  $160^\circ\text{C}$ ）。硬化させた組成物を引き取り装置で  $35\text{ cm/分}$  で連続的に引き取ることで炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

#### 【0095】

##### 実施例 2

実施例 1 と同一の実験装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（東都化成（株）製エポトート YD-011、エポキシ当量  $480$ ） $480\text{ g}$ （ $1.0$  当量）、アクリル酸  $21.6\text{ g}$ （ $0.3$  当量）、ヒドロキノン  $0.06\text{ g}$ （ $0.5 \times 10^{-3}$  当量）、エポキシ樹脂とアクリル酸の合計  $100$  質量部に対して  $0.1$  質量部に相当するナフテン酸クロム（クロム含有量  $3\%$ ） $0.5\text{ g}$  を仕込み、空気を吹き込みながら、 $100^\circ\text{C}$  に加熱し、約  $10$  時間反応させ、酸価  $0$ 、ポリスチレン換算重量平均分子量  $2600$  の反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の  $25$  質量% となるように添加し、粘度  $3.0\text{ dPa}\cdot\text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）の樹脂 A-2 を得た。

#### 【0096】

樹脂 A-2 を用いたほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

#### 【0097】

##### 比較例 1

炭素繊維の収束剤にウレタン変性エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製 N320）を用いた炭素繊維 b を用いたほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

#### 【0098】

##### 比較例 2

実施例 1 と同一の実験装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエ

ポキシレジン (株) 製エピコート 834、エポキシ当量 250) 250 g (1.0 当量)、メタクリル酸 86 g (1.0 当量)、ヒドロキノン 0.15 g ( $1.4 \times 10^{-3}$  当量)、エポキシ樹脂とメタクリル酸の合計 100 質量部に対して 0.3 質量部に相当するナフテン酸クロム (クロム含有量 3%) 1.0 g を仕込み、空気を吹き込みながら、100℃ に加熱し、約 15 時間反応させた時点で反応を終了させ、酸価 7、ポリスチレン換算重量平均分子量 1900 の 0.04 当量のエポキシ基と 0.96 当量のエチレン性不飽和基とを有する反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の 40 質量% となるように添加し、粘度 2.8 dPa·s (25℃) の樹脂 B-1 を得た。

#### 【0099】

樹脂 B-1 を用い、エポキシ樹脂用硬化剤を用いなかったほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

#### 【0100】

##### 比較例 3

炭素繊維 b 及び樹脂 B-1 を用い、エポキシ樹脂用硬化剤を用いなかったほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

#### 【0101】

##### 比較例 4

実施例 1 と同一の実験装置に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (エピクロン N-740、大日本インキ化学工業 (株) 製、エポキシ当量 178) 178 g、アクリル酸 7.2 g (0.1 当量)、ヒドロキノン 0.09 g ( $0.82 \times 10^{-3}$  当量)、ナフテン酸クロム (クロム含有量 3%) 0.4 g を仕込み、空気を吹き込みながら、100℃ に加熱し、約 6 時間反応させ、酸価 0、ポリスチレン換算重量平均分子量 840 の反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の 20 質量% となるように添加し、粘度 5.0 dPa·s (25℃) の樹脂 B-2 を得た。

#### 【0102】

樹脂 B-2 を用いたほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

## 【0103】

## 比較例 5

実施例 1 と同一の実験装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポトート YD-014、東都化成（株）製、エポキシ当量 950）950 g、メタクリル酸 73.1 g（0.85 当量）、ヒドロキノン 0.15 g（ $1.4 \times 10^{-3}$  当量）、ナフテン酸クロム（クロム含有量 3%）1.0 g を仕込み、空気を吹き込みながら、100℃ に加熱し、約 9 時間反応させ、酸価 0、ポリスチレン換算の重量平均分子量 3100 の反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の 25 質量% となるように添加し、粘度 9.0 dPa・s（25℃）の樹脂 B-3 を得た。

## 【0104】

樹脂 B-3 を用いたほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

## 【0105】

## 【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
炭素繊維の種類	a	a	b	a	b	a	a
収束剤の付着量（質量%）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
樹脂の種類	A-1	A-2	A-1	B-1	B-1	B-2	B-3
樹脂の最高発熱温度（℃）	245	240	245	235	235	225	230
最高発熱温度に達する までの時間（秒）	130	160	130	100	100	290	120
樹脂の体積収縮率（%）	6	5	6	7	7	4	6.8
炭素繊維体積含有率（%）	70	70	70	70	70	70	70
樹脂浴での含浸性	○	○	×	○	×	○	○
濡れ性	○	○	×	△	×	○	△
ガラス転移温度（℃）	180	182	179	151	148	140	160
曲げ強度（MPa）	920	940	410	800	560	650	800

## 【0106】

実施例 1、2 及び比較例 1～5 で得られた炭素繊維強化樹脂複合材料の破断面の様子を電子顕微鏡で観察した。それぞれの破断面の電子顕微鏡写真を図 1（a）～（g）に示す。

## 【0107】

実施例 1、2、比較例 4 で得られた複合材料は、マトリックス樹脂と炭素繊維とのなじみが良く、炭素繊維の表面にマトリックス樹脂が多く残存していた（図 1（a）、（b）、（f））。しかし、比較例 4 で得られたものは、硬化時間が長いため、ガラス転移温度、曲げ強度ともに低かった。比較例 1、3 で得られた複合材料は、素抜けが多く、炭素繊維の表面にマトリックス樹脂は殆ど見られなかった（図 1（c）、（e））。比較例 2、5 で得られたものは、炭素繊維の表面にややマトリックス樹脂の存在が確認されたが、素抜けが多いものであった（図 1（d）、（g））。

【0108】

【発明の効果】

本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は、必須成分であるエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、収束剤に含まれるエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が加熱により付加重合し、マトリックス樹脂を形成する。このマトリックス樹脂は炭素繊維との親和性が良好で、界面での接着性が高いため、引き抜き成形を行っても曲げ強さ等の物性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 中（a）～（g）はそれぞれ実施例 1、2 及び比較例 1～5 で得られた炭素繊維強化樹脂複合材料の破断面の電子顕微鏡写真を示す図面代用写真である。

【書類名】 図面

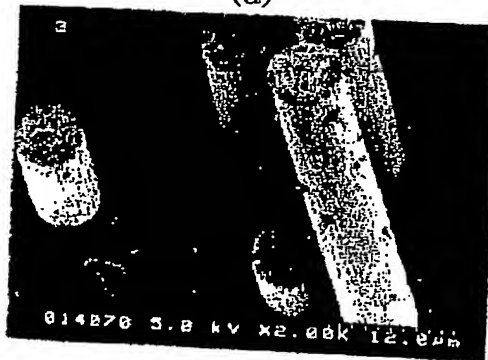
【図 1】



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 引き抜き成形を行った場合に優れた物性を示す炭素繊維強化樹脂複合材料及び前記複合材料用組成物を提供する。

【解決手段】 2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基1当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を0.2～0.7当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂(A)、ラジカル重合性モノマー(B)、硬化剤(C)及び収束剤としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を用いた炭素繊維(D)を必須とする炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物、及び前記組成物を硬化させて製造した炭素繊維強化樹脂複合材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 2 3 8 4
受付番号	5 0 3 0 0 1 4 9 4 9 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月30日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-022384

ページ: 1

出願人履歴情報

識別番号

[000003090]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2001年 7月24日

名称変更

住所変更

住 所  
氏 名

東京都文京区本郷二丁目38番16号  
東邦テナックス株式会社



特願 2003-022384

ページ： 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000187068]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

氏 名

昭和高分子株式会社